

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302001

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl. C01B 3/54  
H01M 8/06  
H01M 8/10

(21)Application number : 10-336300

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.1998

(72)Inventor : UEDA MASATOSHI  
MATSUBAYASHI TAKAMASA  
SAKAMOTO SHIGERU  
ODA KATSUYA  
MIYAKE YASUO  
NISHIO KOJI

(30)Priority

Priority number : 10 35741    Priority date : 18.02.1998    Priority country : JP

## (54) CARBON MONOXIDE REMOVER AND FUEL BATTERY POWER GENERATION SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon monoxide remover which is capable of controlling a selected oxidation catalyst layer at a correct operation temp. by regulating the quantity of taking in air, and is simple in device constitution.

SOLUTION: The air going to be taken in from an aperture is throttled by passing a spacing 544 between the front end 541a of a shape changing member 541 and a cover plate 543. This shape changing member 541 is formed of a bimetal and is so mounted as to curve to make the spacing 544 small at the time of high temp. and to elongate to make the spacing 544 large at the time of a low temp.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 24.02.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



発明の名称	第一回の出願日	出願番号
触媒装置	昭和51年8月26日	特願51-101030
主 要	19 年 月 日	号
	19 年 月 日	号

(Y 4,000)

特 許 願 (特許法第38条ただし書)  
(の規定による特許出願)

特許庁長官 殿

昭和51年8月24日

発明の名称

触媒装置及び燃焼方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の概 要

3. 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州ノース  
ブレンハイム、マリ ドライブ 164

氏 名 レオン、エム、ボリンズキ (ほか2名)

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州マーレー ヒル、  
マウンテン アベニュー 430

名 称 エンゲルハート、ミネラルズ、アンド、  
ケミカルズ、コーポレーション

(代表者) コリスター、

国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 名)

5. 代 理 人

住 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大手町ビルディング 331

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (0059) 弁護士 浅 村 皓 (ほか3名)

明 細 書

1 発明の名称

触媒装置及び燃焼方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも下流のはちの果状触媒部分と、該触媒部分から保護された上流のはちの果状触媒とからなる触媒構造体を有し、各はちの果状部分は支持体として複数の障害物のないガス流路を貫通させた多孔性単一固体状耐火骨組構造体から成り、前記上流と下流部分との間の熱伝導を概ね最小にするように、前記両部分を固定する装置と、前記下流部分から前記保護された上流部分への放射熱伝達をかなり減少させるように前記上流部分及び下流部分に対して位置決めされた装置と、を包含する触媒装置。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記上流部分が、下流部分の触媒構成体よりもより触媒的作用をする触媒構成体を含むことを特徴とする触媒装置。

(3) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、

## ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 52-48572

④公開日 昭52.(1977) 4.18

②特願昭 51-101030

②出願日 昭51.(1976) 8.24

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

6639 4A

⑤日本分類

137C31

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

B01J 1/14

識別  
記号

前記上流の触媒部分が、上昇した燃焼温度で熱成したあとのその初めての触媒作用を、前記下流の触媒部分でなすよりもより小さな割合で保持するように組織化されていることを特徴とする触媒装置。

(4) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記放射熱伝達減少装置が、下流部分から下流部分の後へと放射エネルギーを反射するようにした放射エネルギー反射器を含むことを特徴とする触媒装置。

(5) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記上流触媒部分を冷却する装置を含むことを特徴とする触媒装置。

(6) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記上流及び下流部分がそれぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が概ね互いに垂直であることを特徴とする触媒装置。

(7) 特許請求の範囲第6項記載の装置において、前記放射熱伝達減少装置が前記上流部分と下流部分との間の空間を取囲む低反射率の、低伝導率壁

を包含することを特徴とする触媒装置。

(8) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記上流及び下流部分がそれぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が概ね互いに平行であり、そして離れていることを特徴とする触媒装置。

(9) 特許請求の範囲第8項に記載の装置において、前記放射熱伝達減少装置が、前記上流部分と下流部分との間の空間を取囲む低反射率、低伝導率の壁を包含することを特徴とする触媒装置。

(10) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記上流及び下流部分は、それぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が概ね互いに平行であり、そして整合されていて、そして前記放射熱伝達減少装置が前記上流部分と下流部分との間に絞り流接続部を包含し、該流接続部がどちらの部分の横断面積よりより小さな開放面積を有することを特徴とする触媒装置。

(11) 特許請求の範囲第10項に記載の装置において、前記絞り接続部が前記上流部分と下流部分と

る触媒装置。

(12) 特許請求の範囲第14項に記載の装置において、前記構の軸線との角度が、前記下流部分から前記上流部分への直接の可視放射熱を防止するように十分に大きいことを特徴とする触媒装置。

(13) 特許請求の範囲第15項に記載の装置において、前記構が吸収材料で被覆されていることを特徴とする触媒装置。

(14) 特許請求の範囲第15項に記載の装置において、前記構が拡散反射材料で被覆されていることを特徴とする触媒装置。

(15) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記触媒配置体が、触媒装置を通して移動するガ스에強制された半径流をなさせるために、円板及びドーナツ型のはちの果状部分を形成するように交互に閉鎖された部分を有する複數個の軸線方向に整合されたはちの果状触媒要素を含むことを特徴とする触媒装置。

(16) 特許請求の範囲第18項に記載の装置において、触媒装置の上流部分を円筒状周囲内面におい

の間に固定された少なくとも一個の薄い、穴あき板を含み、少なくとも一個の前記板が下流部分に面した一側部に反射用被覆部を有することを特徴とする触媒装置。

(17) 特許請求の範囲第11項に記載の装置において、前記絞り接続部が少なくとも2個の整合されていない薄い穴あき板を含むことを特徴とする触媒装置。

(18) 特許請求の範囲第10項に記載の装置において、前記絞り接続部が前記上流部分と下流部分との間に少なくとも一個のじやま板を含み、該じやま板が下流部分に面する表面に反射材料でもつて被覆されていることを特徴とする触媒装置。

(19) 特許請求の範囲第1項に記載の装置において、前記上流及び下流部分がそれぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が概ね互いに平行であり、そして前記放射熱伝達減少装置が、前記長手方向軸線に角度をもつて向けられ、そして前記上流部分と下流部分との間に設置されている構を有するはちの果状断面を包含することを特徴とす

て冷却する装置を含むことを特徴とする触媒装置。

(20) 特許請求の範囲第18項に記載の装置において、閉鎖された部分が下流部分に面した側部に放射熱反射層を容することを特徴とする触媒装置。

(21) 特許請求の範囲第19項に記載の装置において、触媒装置の上流部分を冷却する前記装置が、円筒状周囲内面に恒つて流れるガスを向ける装置を含み、そしてさらに触媒装置の流出ガスと前記冷却装置からのガスとを混合する装置を含むことを特徴とする触媒装置。

(22) 特許請求の範囲第3項に記載の装置において、前記上流部分が結晶体アルミノ硫酸塩を含むことを特徴とする触媒装置。

(23) 蒸気状で空気と密に混合された燃料を実質的に断熱状態で熱的に燃焼させるのを触媒作用で助ける方法において、燃料-空気混合体を触媒と接触させる段階を包含し、前記触媒が少なくとも保護された上流のはちの果状部分と下流のはちの果状部分とを含み、各はちの果状部分が支持体として複數個の障害とならない平行ガス流路を貫通

させた多孔性の固体状耐火骨組構造部から成り、前記上流及び下流部分が設け前記部分間での熱伝導を最少にし、そして下流部分から上流部分への放射熱伝達を概ね減少させるように接合されていることを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

④ 特許請求の範囲第23項に記載の方法において、上流部分が下流部分の触媒構成体よりもより触媒反応的に活動性のある触媒構成体を含むことを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

⑤ 特許請求の範囲第23項に記載の方法において、上流の触媒部分が上昇した燃焼温度で熟成したあとのその初めての触媒反応を前記下流の触媒部分になされるよりもより小さい割合に保持するように組織化されていることを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

⑥ 特許請求の範囲第23項における方法において、触媒が放射エネルギーを下流部分から下流部分の後へと反射するようにした放射エネルギー反射器を含むことを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

⑦ 特許請求の範囲第23項に記載の方法にか

触媒装置は、所定の反応温度範囲内で反応するように設計されている。もし所定の温度範囲を超えると、触媒活動が破壊されるか、または効果なくなる。特に、もし着火温度が触媒の前端または上流部分で低く維持されるならば、前端での触媒活動は概ね一定レベルに維持される。

本質的には断熱的な反応をするほとんどの現在の触媒装置においては、該装置の下流部分（装置の最も熱い部分）の標準反応温度は約815℃またはわずかにそれより高い温度であり、そして触媒構成体は、満足すべき高い活動性とこの温度での温度安全性の両方を備えているものが有効である。典型的な発熱反応を助けるように本質的に断熱触媒装置が安定状態で反応している間は、温度分布が触媒の長さに沿って確立され、触媒の上流が最高温度であり、そして触媒の初めの部分または上流部分がより低い温度であるために、下流部分だけが最高温度に達する。

触媒を用いた燃焼装置、例えば「触媒反応で助けられた断熱燃焼」の名称で1975年5月8日

で、上流部分と下流部分とが絞られた流路により接続され、該流路がどちらの部分の横断面積よりもより小さな開放面積を有していることを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

⑧ 特許請求の範囲第23項に記載の方法において、上流部分と下流部分とが該上流及び下流部分の溝に対して角度をもつて向けられた溝を有するはちの巣状部分により分離されていることを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

⑨ 特許請求の範囲第23項に記載の方法において、触媒が、触媒を通過するガスに強制された半径流をなさせるために、円板及びドーナツ型をしたはちの巣状部分を形成した交互に閉鎖された部分を有し、複数個の軸線方向に整合したはちの巣状要素を含むことを特徴とする触媒装置による燃焼方法。

### 5. 発明の詳細な説明

本発明は、一般的には触媒装置に関し、そしてより詳細には高温度で反応する触媒装置の触媒配設体に関する。

付の米国特許願第358,411号明細書に開示されたものにおいては、触媒の下流部分においての反応温度が950℃乃至1750℃の高さであれば異常ではない。そのためにこのような装置には、高温度でも触媒活動量を保持するような触媒構成体が用いられている。触媒は、着火温度を低く維持したほうが有効である。しかしながらいくらかの触媒構成体は、低温度で使用されるときにより高い活動性を有する。触媒に比較すれば、相対的に活動性が少なくなるかもしれない。

はちの巣状触媒装置は、出願第358,411号明細書に記載されているように、触媒配設体の上流部分温度が熱伝導と熱放射の両方による熱伝達によつて主として決定されるので、触媒の下流部分から反応していく。特に、はちの巣状触媒においての放射による熱伝達は、下流部分から上流部分へと可視路線により概ね行われる。安定状態のもとでの上流部分の温度は、次の事項を考慮して熱伝達の一般的に認められた原理により正確に概算することができる。即ち、(1)触媒装置の下流部分

から上流または初めの部分への熱伝導による熱伝達割合、及び(2)触媒装置の下流部分から上流部分への放射熱伝達による熱伝達割合、を考慮して概算される。熱伝導による熱伝達割合は、上流部分と下流部分との間の温度差に比例し、一方では放射による熱伝達割合は、第4の出力へと上昇した下流温度と第4の出力へと上昇した上流温度との間の差に比例する。このようにして、下流温度が非常に高いときには、初めの部分での温度が主として放射熱伝達により決められ、そして結果として、触媒装置の初めの部分の温度は熱伝導だけで予測されるよりもより高くなる。

はちの果状触媒の下流端で温度が非常に高いことは、初めの部分の温度が対応して高いので、触媒装置の初めの部分では高い活動性の触媒構成体の使用を制限することになり、重要な危険な状態である。このことは、活性のある触媒を用いて相対的に低い着火温度の装置を有利に得られるかどうか重要な問題である。このようにして低い着火温度を維持するには、触媒の活性を維持すべき

に装置の上流部分において、触媒装置の下流部分から上流部分への熱伝導及び放射熱伝達を防止することにより概ね一定した低着火温度を維持することが可能な触媒装置を提供することである。本発明の他の目的は、吸入温度を低くして触媒装置の着火を繰返すという信頼度をさらに保証し、そして触媒装置の内部部分においてさらに活動性を有するだけでなくより低い温度で安定した触媒構成体を使用することにより、より低い着火温度を得ることができることを含んでいる。

本発明は、保護された上流部分と下流部分とからなる触媒配置体を有するはちの果状触媒装置を形成している。各はちの果状部分は、そこに延びる複数の障壁とからなるガス流路を有した多孔性単一固体状耐火骨組構造体を支持体として包含している。上流及び下流部分は、互いに対して固定され、前記部分間の熱伝導率を概ね最少にし、そして下流部分から保護された上流部分への放射熱伝達を概ね減少させている。着火温度は、それにより上流部分では低い温度に維持することがで

である。しかしながら、安定状態のもとで初めの部分の温度を高く維持することは、触媒装置の初めの部分の触媒構成体を不活性にするかもしれないので、これにより次に始動する装置の着火温度が上昇して望ましくない。

一つの不活性にする作用は、例えば基部構成体を焼結して、基部表面積を少なくすることである。基部表面積は、ブルナー (Brunner)、エメツ (Emmett) 及びテラー (Teller) により開発された周知の方法により測ることができる。もう一つの非活動機構としては、金属結晶を成長させたもので、そして活動性金属表面積を対応して減少することである。結晶体の寸法は、例えば特別な試験条件のもとで吸収される  $H_2$  または  $O_2$  の量を測定することによる化学吸着でもって測定可能である。

上記テスト方法は、また触媒の活動性と相関関係をもつような測定により使用可能である。

そのために、本発明の目的は、下流部分において約 815°C 以上の温度で反応可能であり、さら

きる。

この実施例においては、下流部分におけるより上流部分の触媒の活性をより大きくし、そして下流部分で必要とするような高温度ではその触媒の活動性を保持する必要はない。例えば、高温度でその触媒の活性を失うような触媒は結晶体アルミノ酸塩である。下流部分から上流部分への放射熱伝達を減少するには、下流部分から保護された上流部分への可視放射遮断層を解消するような配置体を用いることである。配置体は、ときには配置体の放射減少特性を高めるために、高反射性表面でもって被覆された装置を含む。

本発明の他の目的、特徴、及び利点は、添付図面と関連して本発明のいくつかの教目の実施例についてした以下の詳細な説明により明らかになる。以下において、その実施例について説明する。

第1図を参照すると、前記米国特許出願第 358,411号明細書に記載され、ここではその全部を参照のものと合体した形式のはちの果状触媒装置10が示されている。触媒装置は、三つの

領域に概念的に分割され、前記三つの領域は、触媒の長さに沿つた種々の地点に於いての反応（燃焼）割合を調節する機構の種類に対応している。簡単のため、第1図は、区切つて形成したこれらの領域を示すが、しかしながら現実には、領域間の境界は広がつていて、さらに加えて領域割合を図示のため誇張している。

はちの果状触媒反応機構は、本発明のどの部分も形成するものではないが、第1図の触媒装置が以下のように作用することは信じられる。はちの果状触媒装置10は、使用される特別な触媒構成体の着火温度よりわずかに高い温度で燃料-空気混合物が供給されるとき、触媒装置の初めの部分12での反応速度はゆつくりとしており、そして固有の触媒運動により調節される。初めの部分12において、はちの果状触媒壁とはちの果状溝を通つて流れる体積流との間の温度差及び比温度とは相対的に小さなものである。特に、燃焼のような発熱反応に対しては、壁温度が体積流温度に等しいかまたはそれより温度により大きなだけ

である。

ガスは、安定状態で反応する触媒装置10の初めの部分を通過するので、体積流温度は反応熱の吸収により増加する。固有の化学反応割合は、温度の指数として増加するので、この割合は、反応体のはちの果状壁に遇ふ割合をすぐに越え、そしてこの状況のもとで反応体は、反応体が触媒の表面に対流的にまたは拡散的に運ばれる割合で調節されるようになる。このことは触媒装置の第二部分14で生じ、ここでは触媒壁表面への質量伝達割合により全部の反応割合が決定される。

（もし燃料-空気混合物の入口温度が十分に高ければ、初めの部分は全然存在しないかもしれないし、そして“第二部分”は触媒装置の第一領域となる。）第二部分では、はちの果状触媒壁の温度は体積流温度を大きく越えることになり、そして事実上入口の燃料-空気混合物の断熱火災温度に近くすることができ。

体積ガス温度は、さらに第二部分14を通過する際増加するので、同種のまたは熱的燃焼反応

の割合が著しくなるような温度に結局達してしまふ。例えばメタン系燃料に対しては、この温度は約1000°Kにもなる。このだいたいの温度を越え、ると、触媒内で、同種の及び異質の反応体が同時に進んでいく。このことは触媒装置の第三部分16に生じる。第三の部分においては、触媒壁温度が断熱火災温度に近づき続け、さらにはちの果状触媒通路の内部でのガス温度が、また断熱火災温度に達するまで増加して高くなる。

代表的な触媒装置においては、上記のように作用して、初めの部分12の触媒温度は、流入した空気-燃料混合物の温度に対し初めは相対的に低くそしてほど等しく、さらに触媒装置の反応が安定状態に達するので、上昇し、そして触媒の下流部分の温度に達しようとする。この現象は、上記のように、触媒及び触媒支持壁に沿つての熱伝導により、そして触媒のより熱い下流部分から上流部分への放射熱伝達により起こる。このようにして、初めの領域12は触媒燃焼装置の安定状態反応中に相対的に高い温度に達しようとする。

図

第2乃至6図を参照すると、本発明の特別な実施例を示し、これにおいて触媒装置の上流部分20は触媒装置のより熱い下流部分28から保護されている。保護された上流部分20は、全てのまたは一部の初めの部分12を含み、そしてまた一部の第二部分14を含んでもよい。（もし初めの部分12がなければ、保護された上流部分20は第二部分の一部だけを含む。）例えば、熱伝導に対する保護は、触媒装置の保護された上流部分20を触媒装置の下流部分から物理的に分離することにより達成される。触媒装置の下流部分から保護された上流部分への放射熱伝達に対する保護は、例えば、多くの方法により、下流部分から上流部分への可視放射線を防止するように反射層でもつて達成される。この方法で、触媒の上流部分が過度の温度に抗して保護されるだけでなく、例えば触媒装置の2つの部分を、異つた触媒構成体からそして（あるいは）異つた触媒基質から構成して、低着火温度を得て維持し、そして触媒装置の効率及び反応を最小コストで最



小にするという現実化された特有の利点がある。

こゝで第2図を参照すると、交互に円板状をした形の部分22及びドーナツ状の形をした部分24とを合体した配置体を有する触媒装置が示されている。円板状の形をした部分22は、はちの果状材22aの環状リングにより取り巻かれた閉鎖された円筒状部分22aからなる。ドーナツ状の型をした部分24は、閉鎖された環状部分24aにより取り巻かれたはちの果状中央部分24bからなる。前記部分22及び24は、それらの長手方向の軸線を平行に、かつ整合されて示され、そしてそれらを好適に有している。好適には、閉鎖された部分は、下流部分に面した側を反射材で被覆されている。交互に置かれた円板及びドーナツ型の部分は、空気-燃料混合物を触媒部分間で交互に半径内方向及び半径外方向の流れ模様を強制する。交互に配置された円板及びドーナツ形の触媒要素により引起こされる強制半径流は、触媒配置体の外側壁38への熱伝達を助ける。利点としては、第2図に示すように、触媒装置の上

38aで絞られ、そしてじやま板38は、その各々が好適にはその下流側を反射材で被覆され、さらに放射熱伝達を減少するように備えられている。第3B図においては、外側周壁壁38bは、38bで絞られ、そして翼状の形をした絞り用じやま板40が保護された上流部分と下流部分との間のガス通路に設置されている。じやま板40は、下流部分26から上流部分20への放射熱伝達を効果的に減少する。

第3C図を参照すると、触媒装置の上流部分と下流部分とは、それらの長手方向軸線と平行にそして整合されて隣接している。触媒装置の外側周壁壁38cは、前記部分20、26を取囲み、そして一定した切断面形をしている。薄板41は、触媒装置の上流と下流部分との長手方向軸線に垂直に設置され、触媒装置の下流部分から保護された上流部分への放射熱伝達を抑制している。好適には、板41が50%以下の開放部分を有し、そしてその下流側は反射材で被覆されている。結果として、下流部分からの熱伝達は効果的に減少さ

流部分における外側壁（上流部分とその周囲との間の周壁円筒状内面を形成する）は、さらに保護された上流部分における温度を下げるように冷却される。ガス流れを上流部分を冷すように向ける装置が設けられているときには、有利にはガスを後方向で触媒中のガスと化合させることができる。触媒間の物理的な分離と、下流部分26と上流部分20との間の可視方向線の除去とにより、下流部分から保護された上流部分とへの熱伝達と放射熱伝達とを減少し、そして別の有効な装置よりもより冷却された上流部分を提供する。

第3A、第3B、第3C、及び第3Dに示すように、触媒装置の保護された上流部分20と下流部分26との間には種々の絞り通路があかれて、下流部分から上流部分への熱伝達と同様に放射熱伝達を減少している。第3A、第3B、第3C、第3D図に示された上流部分は、下流部分26の長手方向軸線に平行に、そして好適にはそれと整合されたその長手方向軸線を有する。第3A図を参照すると、触媒装置の外側周壁壁38aは、

れ、触媒装置の上流部分は相対的に低い温度で反応させる。

第3D図には、第3C図に關して説明されている触媒装置の有利な変更例が示されている。第3D図の触媒装置には、2個の薄い板42、43が触媒装置の上流部分及び下流部分20、26の長手方向軸線に垂直に設置されている。2個以上の板が使用されてもよい。板は、整合されず、そして好適には下流部分から上流部分への可視方向線がないように組合されている。それにより、さらに放射熱伝達が減少されて、触媒装置の上流部分が相対的に低い温度で反応するようにしている。

第4図を参照すると、はちの果状部分44は、触媒装置の上流及び下流部分の長手方向軸線に対し一定角度に方向づけた溝を有し、第3C図の部分20と26との間の板41の位置に使用されている。はちの果状部分44の溝は、好適にはある材料で被覆され、吸収または拡散または特別な反応条件で左右される白色反射のどちらかを効果に行う。このようにして、例えば、傾斜したはちの

果状部分44の熱伝導が相対的に低く、そして傾斜したはちの果状溝を通る流れが、ガスと溝壁の間の熱伝導効率を相対的に高くするように、充分に早くなっているところでの熱収は好適に行われる。逆に、傾斜した部分の熱伝導が相対的に高く、ガスと壁との間の熱伝導効率が相対的に低いところでは、白色反射が好適である。どちらの場合にも、触媒装置の上流部分の放射熱伝導及びこれによる温度は下げられる。触媒面に対する溝開放部及びはちの果状部分44の溝の角度は、各々好適に、上流部分及び下流部分との間の可視方向線が存在しないよう充分に小さくされている。

第2乃至第4図に示す各々の触媒装置において、触媒の上流及び下流部分の長手方向軸線が平行で整合されたものとなつてゐる。このことはいつもそうある必要はない。第5及び第6図を参照すると、第5図は、保護された上流部分の長手方向軸線が、下流部分の長手方向軸線から180°離れている。(即ち、そこから反対方向に)物理的に分離された部分20、26から生じる該部分20

流部分では活性の低い触媒構成体を使用できる。このようにして、本発明によると、絹白色沸石(Mordenite)及び他の分子用ふるいは、それらの表面積が8500 $\text{cm}^2$ から10000 $\text{cm}^2$ で小さくなり、しかしそれらの熱破壊温度より低い温度で非常に活動性のある触媒を非常に望ましく助けるので、下流部分が例えば1500 $^{\circ}\text{C}$ で反応しているような典型的な触媒装置の保護された上流部分での使用が可能である。他方、下流部分は、活動性の金属酸化物触媒の注入用の基部としてクロム・アルミナー酸セリウムのような、熱的焼結に非常に耐える仕切壁を必要とするかもしれない。代つて、下流部分は、どんな仕切壁も全然必要とせず、こゝでは、例えば活動性用金属が直接有機性金属化合物の分解により熱的に安定なはちの果状体に直接注入されてもよい。

#### 例 1

第4図に示すものに類似した配置体を有する触媒装置は、以下の工程により製造される。

#### 工程 1

と26との間の熱伝導の減少に加えて、熱伝導及び放射熱伝導が、さらに低反射率、低伝導率特性を有する取り囲み壁50により減少される。第4図を参照すると、上流及び下流部分20、26の長手方向軸線は互いに垂直である。この物理的な配置体は、触媒装置の2つの部分20、26間の放射熱伝導率及び熱伝導率を減少する。加えて、保護された上流部分20の温度は、さらに低反射率及び低熱伝導率特性を有する取囲み壁52により好適に減少される。この方法で、保護された部分は低着火温度に維持される。

触媒装置を上流部分及び下流部分に分離することにより、いくつかの格別な利点を提供される。例えば、各触媒部分で異つた触媒構成体を用いることが可能となるし、このことは特に、着火点の低いことが望ましいような保護された上流部分では有利である。また、より高温の下流部分では触媒構成体があまり経費をかけずに使用可能である。例えば、活性は高いが熱的に安定性の低い触媒構成体を保護された上流部分に使用可能であり、下

保護された上流部分20は、以下のように造られる。ジルコニウムライトはちの果状円筒体は、76.2mmの長さで直径25.4mmそして25.4mm (inch) 当り12の波状体を有し、4ミクロンの寸法範囲で12%の $\text{CaCO}_3$ -88% $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒子の水成浮遊物からなる塩基性触媒でもつて満たされている。被覆されたはちの果状体は、110 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥され、そして600 $^{\circ}\text{C}$ で焼結される。塩基物表面積は100 $\text{m}^2/\text{gm}$ 以上である。塩基性含有物は22.5%の重量であつた。

塩基物を被覆したはちの果状円筒体は、その際15分間25%の $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ の溶体内に浸される。その該溶体は空気で軽く吹き飛ばされる。はちの果状体は、同時に1時間の間わずかに塩基性の溶体へと浸され、水ですすぐられ、そして110 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥される。円筒体はその際500 $^{\circ}\text{C}$ で焼結される。

円筒体の第二合浸は、15分間 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ の25%溶体でなされる。はちの果状円筒体は、同時に溶体から取り出され、吹き飛ばされ、そして1時間の間わずかに塩基性の媒体に浸される。円筒体

は、15分間水槽内に置かれ、そして同時に塩化物を適当に洗い流し、そして2時間の間110℃で乾燥する。冷却に際して、円筒体は塩パラジウムを2.6重量%溶することが見い出されている。

#### 工程2

はちの果状部分44は、6.35mm<sup>1/4</sup>の厚さで、25.4mm (1inch) 当り5つの波状体を有するジルコン-ムライトはちの果状体から、はちの果状ブロックの表面から30°の角度で傾斜した溝を有した構造にされる。液体金(重量11%のAu)プラスクロロフォルムのヘノビア(Hnovia)“タイプB”の50/50 Vol/Vol 混合体は、傾斜したはちの果状部分に浸潤により満たされる。金“液体”は600℃乃至760℃で焼失される。

はちの果状部分は、50/50混合体内に再浸潤され、そして明るい反射性の光沢または鈍い黄金色のどちらかがはちの果状磨壁に観察されるまで数回以上再度か焼される。

#### 工程3

触媒装置の下流部分28は、以下のように準備

ては、工程1の76.2mm (3") の長さの要素で、25.4mm (1") の直径で1.27mm (1/2") の長さの薄片で25.4mm (1") の直径を有した要素が管内に挿入され、同工程2で準備されて傾斜する金被覆の反射器が管中央部に挿入され、そして同工程3の触媒要素であり50.8mm (2") の薄片で25.4mm (1") の直径の要素が反射器の下流に設置され、そして下流部分28を構成する。

上記の構造の触媒装置は、メタン-空気装置(空気中のOH<sub>4</sub> 42,000 ppm)を用いた触媒燃焼反応器に含まれており、前記装置は、触媒のガス/時間/容積が100,000容積(STP)の空間速度で触媒を横移動させる。反応器が着火され、そしてほとんど即時に流出ガスの温度は、同質の燃焼が著しい割合で生じるようなレベルに上昇した。流出温度は、着火間の時間は少なくとも1000℃よりずっと高くに保持された。

多数の着火実験のうち、着火温度の記録は表Iに示されている。燃焼は滑らかで安定したものであった。

したジルコン-ムライトはちの果状体を25.4mm (1inch) 当り5つの波状体の構造にする。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (14% 70%/16%) からなる耐火性塩基物は4時間の間1000℃でか焼される。同時に、50mm<sup>2</sup>/gm<sup>2</sup>の表面積を有する40メッシュの粉末に焼かれる。粉末は、同時に水状のパラジウム硝酸塩でもって粉砕された球にされ、2-5ミクロンの平均粒子寸法を有するひかれた水成の泥状物に成される。25.4mm (1inch) 当り5つの波状体を有するジルコン-ムライトはちの果状体は、この水成泥状物内に浸され、空気中で吹き飛ばされ、110℃で乾燥され、そして同時に4時間500℃でか焼される。このはちの果状触媒準備体の塩基性容積が22.7%の重量を占め、そしてはちの果状体のパラジウムは0.38%を有している。

#### 工程4

第4図に示すものに対応した触媒装置は、以下のように工程1乃至工程3の要素を有する構造とされ：同触媒装置の保護された上流部分20とし

表 I

着火回数	第1回	第2回	第3回	第4回	第5回	第6回
着火温度	270℃	335℃	335℃	332℃	322℃	317℃

※着火温度は、測定可能な温度にする必要がある最小温度が触媒に恒つて上昇していることである。

例 2

保護されていないパラジウム触媒は、保護された触媒装置(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>) (例1、工程3)の下流部分に用いられた形式の塩基体に25%のNa<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub>の溶液を二重に注入することにより準備された。塩基物の10.5重量%の全ては、25.4mm (1inch) 当り12個の、ジルコン-ムライトのはちの果状体支持体である波状体に注入された。はちの果状支持体は76.2mm (3") の長さの直径25.4mm (1") の円筒体である。最後の触媒は、重量で1.76%のPdの平均したパラジウム含有物を有している(保護された触媒の0.824%と比較される)。

保護されていない触媒装置は、メタン-空気装置(空気中のOH<sub>4</sub> 42,000 ppm)を用いた保

覆された装置と同じ触媒燃焼反応に属し、そして触媒のガス/時間/容積が100,000容積(STP)の同じ空間速度で搬出された。表Ⅰは連続した燃焼でのこの触媒の着火過程を示し、その各々は1000℃以上の流出ガス側温度を有することを含んでいる。燃焼は、突発的であり、そして変動性のある流出温度で不安定なものであった。

表Ⅰ

着火回数	第1回	第2回	第3回	第4回
着火温度※	500℃	370℃	370℃	390℃

※着火温度は、測定可能な温度にする必要な最小温度が触媒に恒つて上昇することである。

比較する際、熱的に保護された触媒による燃焼装置は、温度安定性の必要性を提供し、触媒の活動性を低くする指標となる連続した燃焼での着火温度の上昇を防止している。

他の実施例は、当業者には考慮可能な特許請求の範囲内に含まれるものである。

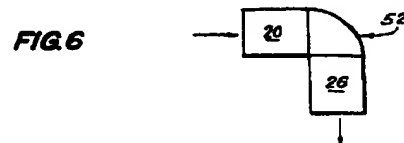
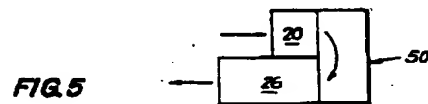
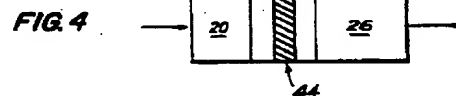
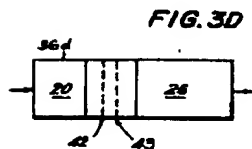
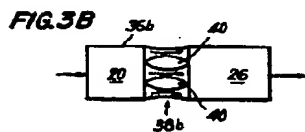
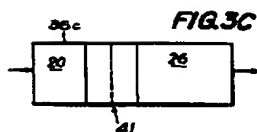
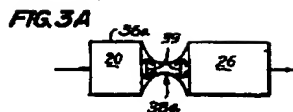
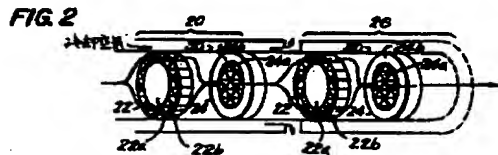
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は保護されていない触媒装置を示し、第

2乃至第6図は、本発明による保護された触媒装置の特別な実施例を示す。

- 10 ……「はちの巣状触媒装置」
- 20 ……「上流部分」
- 22 ……「円板形部分」
- 22a ……「閉鎖された円筒状部分」
- 24 ……「ドーナツ形部分」
- 24a ……「はちの巣状中央部分」
- 26 ……「下流部分」
- 30 ……「外側壁」
- 38 ……「じやま板」
- 40 ……「絞り用じやま板」
- 44 ……「はちの巣状部分」

代理人 浅 村 皓  
外 3 名



6. 添付書類の目録

(1) 願 件 書 1 通 (2) 委任状及び其の裏文 1 通  
(3) 明 細 書 1 通 (4) 代 理 人 明 細 書 1 通  
(5) 出 願 書 1 通 (6) 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州ウエストフィールド、  
プロスペクト ストリート 633  
氏 名 ジョージ、ダブリュ、ロバーツ  
居 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州メンダム、  
アール デイ /  
氏 名 ソール、ジー、ヒンティン

(2) 出 願 人

(a) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル ダ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (7204) 弁 理 士 浅 村 肇  
居 所 同 所  
氏 名 (7066) 弁 理 士 後 藤 武 夫  
居 所 同 所  
氏 名 (6479) 弁 理 士 田 代 初 男

- (1) 明細書第3 / 頁第20行の「第 / 回……を示し、」を「第 / 図は保護されていない触媒装置を概略的に示し、」と訂正する。

特 許 補 正 書 (方 式)

昭和51年11月25日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和51年特許第101030号

2. 発明の名称

触媒装置及び燃焼方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所  
氏 名  
(名 称)

エンゲルヘッド、ミネラルズ、アンド、  
ケミカルズ、コーポレーション

4. 代 理 人

住 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル ダ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村 皓

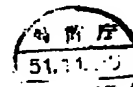
5. 補正命令の日付

昭和51年10月26日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 別紙書の図面の簡単な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 51 年特許願第 101030 号（特開昭 52-48572 号 昭和 52 年 4 月 18 日 発行 公開特許公報 52-486 号掲載）については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2(1)

Int. Cl.<sup>3</sup>  
B01J 19/00

識別記号

庁内整理番号

明 細 書

1 発明の名称

触媒装置及び燃焼方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも下流のはちの果状触媒部分と該触媒部分から保護された上流のはちの果状触媒部分とからなる触媒構造体、

支持体として複数個の訪害されていないガス流路を貫通させた多孔性一体状固体状耐火骨格構造体を有する各はちの果状触媒部分、

前記上流部分と下流部分との間の熱伝導を実質的に最小にするように前記两部分を固定する装置、及び

前記下流部分から前記保護された上流部分への放射熱伝達を実質的に減少させるように前記上流部分及び下流部分に対して位置決めされた装置、を特徴とする触媒装置。

手 続 補 正 書

昭和 58 年 8 月 24 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第101030号

2. 発明の名称

触媒装置及び燃焼方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州07974

マーレービル, マウンテンアベニュー 430

名 称 エンゲルハート, ミネラルズ, アンド, ケミカルズ,  
(氏 名) コーポレーション

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本日報 専 会 館

氏 名 (8078) 弁護士 小 田 島 平 吉



5. 補正命令の日付

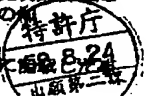
昭和 58 年 8 月 24 日 (発注日)

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、発明の詳細な説明の欄及び図面の簡単な説明の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり（但し補正の対象に属する項以外は内容に変更なし）



(2) 前記上流部分が、下流部分の触媒組成物よりもより触媒的に活性である触媒組成物を含む特許請求の範囲第1項記載の触媒装置。

(3) 前記上流の触媒部分が、上昇した燃焼温度で熟成したあとのその初めての触媒活性を、前記下流の触媒部分が保持するよりもより小さな割合で保持するように組織化されている特許請求の範囲第1項記載の触媒装置。

(4) 前記放射熱伝達減少装置が、下流部分からの放射エネルギーを下流部分へと反射するようにした放射エネルギー反射器を含む特許請求の範囲第1項記載の触媒装置。

(5) 前記上流触媒部分を冷却する装置を含む特許請求の範囲第1項記載の触媒装置。

(6) 前記上流部分及び下流部分がそれぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が実質的に互いに垂直である特許請求の範囲第1項に記載

の触媒装置。

(7) 前記放射熱伝達減少装置が前記上流部分と下流部分との間の空間を取囲む低反射率、低伝導率の壁を包含する特許請求の範囲第 6 項記載の触媒装置。

(8) 前記上流部分及び下流部分がそれぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が実質的に互いに平行でありそして離れている特許請求の範囲第 1 項記載の触媒装置。

(9) 前記放射熱伝達減少装置が、前記上流部分と下流部分との間の空間を取囲む低反射率、低伝導率の壁を包含する特許請求の範囲第 8 項記載の触媒装置。

(10) 前記上流部分及び下流部分は、それぞれ第一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が実質的に互いに平行であり整合されていて、そして前記放射熱伝達減少装置が前記上流部分と下流部分

一及び第二の長手方向軸線を有し、該軸線が実質的に互いに平行であり、そして前記放射熱伝達減少装置が、前記長手方向軸線に角度をもつて向けられ、そして前記上流部分と下流部分との間に設置されている流路を有するはちの巣状区域を包含する特許請求の範囲第 1 項記載の触媒装置。

(15) 前記流路の軸線との角度が、前記下流部分から前記上流部分への直接の可視放射線を防止するように十分に大きい特許請求の範囲第 1 4 項記載の触媒装置。

(16) 前記流路が吸収材料で被覆されている特許請求の範囲第 1 5 項記載の触媒装置。

(17) 前記流路が拡散反射材料で被覆されている特許請求の範囲第 1 5 項記載の触媒装置。

(18) 前記触媒配置体が、触媒装置を通して移動する気体に強制された半径方向流をなさせるために、円板及びドーナツ型のはちの巣状区域を形

との間に絞り流れ接続部を包含し、該流れ接続部がどちらの部分の横断面積よりも小さな開放面積を有する特許請求の範囲第 1 項記載の触媒装置。

(11) 前記絞り接続部が前記上流部分と下流部分との間に固定された少なくとも一個の薄い、穴あき板を含み、少なくとも一個の前記板が下流部分に面した一側部に反射用被覆部を有する特許請求の範囲第 1 0 項に記載の触媒装置。

(12) 前記絞り接続部が少なくとも 2 個の整合されていない薄い穴あき板を含む特許請求の範囲第 1 1 項記載の触媒装置。

(13) 前記絞り接続部が前記上流部分と下流部分との間に少なくとも一個のじやま板を含み、各じやま板が下流部分に面する裏面を反射材料でもつて被覆されている特許請求の範囲第 1 0 項記載の触媒装置。

(14) 前記上流部分及び下流部分がそれぞれ第

成するように交互に閉鎖された部分を有する複数個の軸線方向に整合されたはちの巣状触媒要素を含む特許請求の範囲第 1 項記載の触媒装置。

(19) 触媒装置の上流部分を周縁状円筒状境界面において冷却する手段を含む特許請求の範囲第 1 8 項記載の触媒装置。

(20) 閉鎖された部分が下流部分に面した側部に放射熱反射器を有する特許請求の範囲第 1 8 項記載の触媒装置。

(21) 触媒装置の上流部分を冷却する前記手段が、周縁状円筒状境界面の上に流れる気体に向けて装設を含み、そしてさらに触媒装置の流出ガスと前記冷却手段からのガスとを混合する手段を含む特許請求の範囲第 1 8 項記載の触媒装置。

(22) 前記上流部分が結晶性アルミノ硅酸塩を含む特許請求の範囲第 3 項記載の触媒装置。

(23) 蒸気状で空気と密に混合された燃料の燃

質的に断熱的な条件下での触媒的に支持された熱的燃焼のための燃焼方法において、燃料 - 空気混合体を触媒と接触させる段階を包含し、前記触媒が少なくとも保護された上流のはちの渠状部分と下流のはちの渠状部分とを含み、各はちの渠状部分が支持体として複数個の妨害されていない平行な気体流路を貫通させた多孔性の固体状耐火骨格構造体を含み、前記上流部分及び下流部分が実質的に前記部分間の熱伝導を最少にしそして下流部分から上流部分への放射熱伝達を実質的に減少させるように接合されていることを特徴とする方法。

(24) 上流部分が下流部分の触媒組成物よりも触媒的に活性のある触媒組成物を含む特許請求の範囲第 2 3 項記載の燃焼方法。

(25) 上流の触媒部分が上昇した燃焼温度で熟成したあとのその初めての触媒活性を、前記下流

された部分を有し、複数個の軸線方向に整合したはちの渠状要素を含む特許請求の範囲第 2 3 項記載の燃焼方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、一般的には触媒装置 (catalyst systems) に関し、そしてより詳細には高温で作動する触媒装置の触媒配置体 (catalyst configurations) に関する。

触媒装置は、所定の作動温度範囲内で作動するように設計されている。もし所定の温度範囲を越えると、触媒活性が破壊されるか、または効果がなくなる可能性がある。特に、もし着火温度が触媒の前端または上流部分で低く維持される必要があるならば、前端での触媒活性は実質的に一定レベルに維持されるべきである。

本質的に断熱的な作動をするほとんどの現在の触媒装置においては、該装置の下流部分 (装置の

の触媒部分が保持するよりも小さい割合で保持するように組織化されている特許請求の範囲第 2 3 項記載の燃焼方法。

(26) 触媒が下流部分からの放射エネルギーを下流部分へと反射するようにした放射エネルギー反射器を含む特許請求の範囲第 2 3 項記載の燃焼方法。

(27) 上流部分と下流部分とが絞られた流路により接続され、該流路がどちらの部分の横断面積よりも小さな開放面積を有している特許請求の範囲第 2 3 項記載の燃焼方法。

(28) 上流部分と下流部分とが該上流部分及び下流部分の流路に対して角度をもつて向けられた流路を有するはちの渠状区域により分離されている特許請求の範囲第 2 3 項記載の燃焼方法。

(29) 触媒が、触媒を通過する気体に強制された半径方向流をなさせるために、円板及びドーナツ型をしたはちの渠状区域を形成した交互に閉鎖

最も高温の部分) の公称作動温度は約 815℃ またはわずかにそれより高い温度であることができ、そして触媒組成物は、満足すべき高い活性とこの温度での温度安定性の両方を備えているものが入手できる。典型的な発熱反応を支持する本質的に断熱的な触媒装置の定常状態での作動の間に、温度分布が触媒の長さに沿って確立され、触媒の下流部分が最高温度にあり、そして触媒の初めの部分または上流部分がより低い温度にあるために、下流部分だけが最高温度に達する。

触媒を用いた燃焼装置、例えば「触媒的に支持された熱的燃焼」の名称で 1973 年 5 月 8 日に出願された米国特許出願第 3,584,111 号明細書で開示された種類のものにおいては、触媒の下流部分において約 850℃ 乃至 1750℃ の作動温度は異常ではない。したがってそのような装置には、高温で実質的な触媒活性量を保持する触媒



組成物が用いられている。この触媒は低い着火温度を有効に維持することができる。しかしながら、いくつかの触媒組成物は、より低温度で使用されるより高い活性を有する触媒と比較して、相対的に活性が小さくてもよい。

はちの果状触媒装置、たとえば米国特許出願第 3 5 8 4 1 1 号明細書に記載されているはちの果状触媒装置は、触媒配置体の上流部分の温度が、触媒の下流部分からの熱伝導と熱放射の両方による熱伝達によつて主として決定されるように作動させることができる。特にはちの果状触媒においては、放射による熱伝達は、下流部分から上流部分に至る目にみえる通路があるから、実質的であることができる。定常状態のもとでの上流部分の温度は、次の事項を考慮することにより熱伝達の一般的に認められた原理に従つて正確に評価することができる。即ち、(1) 触媒装置の下流部分から

上流部分または初めの部分への熱伝導による熱伝達速度、及び(2) 触媒装置の下流部分から上流部分への放射熱伝達による熱伝達速度、を考慮して評価される。熱伝導による熱伝達速度は、上流部分と下流部分との間の温度差に比例し、一方放射による熱伝達速度は、下流温度の 4 乗と上流温度の 4 乗との差に比例する。このようにして、下流温度が非常に高いときには、初めの部分での温度は主として放射熱伝達により決定され、そして結果として、触媒装置の初めの部分の温度は熱伝導だけで予測されるよりも高くなる。

はちの果状触媒の下流端で温度が非常に高いことは、初めの部分での温度が対応してより高くなり、触媒装置の初めの部分での高い活性の触媒組成物の使用を制限することになる可能性があるもので、重要でありかつ臨界的であることがある。このことは、活性のある触媒を用いて相対的に低い

着火温度の装置を有利に得ようとする場合に重要な問題となることがある。このように低い着火温度を維持するには、触媒の活性を維持すべきである。しかしながら、定常状態に維持された初めの部分における高温では、触媒装置の初めの部分の触媒組成物を不活性にする可能性があり、これにより次に始動する際の装置の着火温度の望ましくない上昇を引起すことがある。

一つの不活性化機構は、例えば基質組成物の焼結による、基質表面積の減少である。基質表面積は、ブルーナー (Brunauer)、エメツツ (Emmell) 及びテラー (Teller) により開発された周知の方法により測定することができる。もう一つの非活性化機構は、金属結晶の成長と活性金属表面積の対応する減少である。結晶体の寸法は、化学吸着により、例えば特別な試験条件のもとで吸着される  $H_2$  または  $CO$  の量を測定することにより

より測定可能である。上記のテスト方法はまた触媒の触媒活性と相関関係をもつような測定を提供するために使用することができる。

従つて、本発明の目的は、下流部分において約 815°C 以上の温度で作動可能であり、さらに装置の上流部分において、触媒装置の下流部分から上流部分への熱伝導及び放射熱伝達を防止することにより実質的に一定の低着火温度を維持することが可能な触媒装置を提供することである。本発明の他の目的は、低い吸入温度において触媒装置の着火を繰り返す際のより高い信頼度を保証し、そして触媒装置の初めの部分においてより活性ではあるが高温安定性がより低い触媒組成物を使用することによりより低い着火温度を得ることができることを含んでいる。

本発明は、保護された上流部分 (protected upstream portion) と下流部分 (downstream

portion) とからなる触媒配置体を有するはちの果状触媒装置を特徴としている。各はちの果状部分は、支持体として多孔性一体状固体状耐火骨格構造体を包含し、該骨格構造体はそれの中を通つて延びる複数個の妨害されていない気体流路を有している。上流部分及び下流部分は、これらの部分間の熱伝導率を実質的に最小にしそして下流部分から保護された上流部分への放射熱伝達を実質的に減少させるように互いに対して固定されている。それにより上流部分で低い着火温度を維持することができ。

この特定の具体化例においては、上流部分は下流部分よりも触媒的により活性でありそして下流部分が必要とするような高温度でのその触媒活性を保持する必要はない。高温度でその触媒活性を失う傾向のある触媒の例は結晶性アルミノ硫酸塩である。下流部分から上流部分への放射熱伝達の

る機構の種類に対応している。簡単のため、第1図は、これらの領域をはつきり規定して示すが、しかしながら現実には、領域間の境界は広がっており、またさらに図示のため領域の割合を誇張している。

はちの果状触媒反応機構は、本発明のどの部分も形成するものではないが、第1図の触媒装置は以下のように作動すると信じられる。はちの果状触媒装置10は使用される特定の触媒組成物の着火温度よりわずかに高い温度で燃料-空気混合物が供給されるとき、触媒装置の初めの部分12での反応速度はゆつくりとしており、そして固有の触媒反応機構(catalytic kinetics)により制限される。初めの部分12において、はちの果状触媒装置とはちの果状流路を通つて流れる多量の流体との間の温度差及び反応物の濃度差は相対的に小さなものである。特に、燃焼のような発熱

減少は、下流部分から保護された上流部分への可視放射通路を解消するような配置体によつて実現される。配置体はしばしば、配置体の放射減少特性を高めるために、高反射性表面で被覆された装置を含む。

本発明の他の目的、特徴、及び利点は、添付図面と関連して本発明のいくつかの特定の具体化例についてした以下の詳細な説明により明らかになる。以下において、その具体化例について説明する。

第1図を参照すると、前記米国特許出願第358411号明細書に記載され、本明細書においてその開示が全体として参照されている、はちの果状触媒装置10の概略が示されている。触媒装置は、三つの領域(zone)に概念的に分割することができ、前記三つの領域は、触媒の長さに沿つた種々の点における反応(燃焼)速度を調節す

反応に対しては、壁温度は多量の流体の温度に等しいかまたはそれより少し大きいだけである。

気体は定常状態で作動する触媒装置10の初めの部分を通ずるにつれて、多量の流体の温度は反応熱の吸収により増大する。固有の化学反応速度は温度に関して指数関数的に増大するので、この速度はまもなく反応体のはちの果状触媒壁に運ばれることができる速度を越え、そしてこの状況のもとでこの反応は、反応体が触媒の表面に對流的にまたは拡散的に運ばれる速度によつて制限されるようになる。このことは触媒装置の第二の部分14で生じ、こゝでは触媒壁表面への質量伝達速度が総括反応速度を規定する。(もし燃料-空気混合物の入口温度が十分に高ければ、初めの部分が全然存在しなくてもよく、そして"第二の部分"が触媒装置の第一領域となる。第二の部分では、はちの果状触媒壁の温度は多量の流体の

温度を大きく越える可能性があり、そして事実上入口の燃料 - 空気混合物の断熱火災温度に近くすることができる。

多量の気体の温度はさらに第二の部分 14 を通過する際増大するので、ついに均一燃焼反応または熱的燃焼反応の速度が著しくなるような温度に達する。例えばメタン系燃料に対しては、この温度は約 1000℃ に対応する。このだいたいの温度を越えると、触媒内で不均一反応及び均一反応が同時に進行する。これは触媒装置の第 3 の部分 16 において生じる。第 3 の部分においては、触媒壁温度が断熱火災温度に近づき続け、一方さらにはちの巣状触媒通路の内部での気体温度もまた断熱火災温度に達するまで増加して高くなる。

典型的な触媒装置においては、上記のように作動して、初めの部分 12 の触媒温度は、流入する空気 - 燃料混合物の温度に対し初めは相対的に低

された上流部分 20 を触媒装置の下流部分から物理的に分離することにより達成される。触媒装置の下流部分から保護された上流部分への放射熱伝達に対する保護は、例えば、多くの方法により、下流部分から上流部分への可視放射線を防止するように反射用遮蔽材料でもって達成することができる。この方法においては、単に触媒の上流部分が過度の温度に対して保護されるだけでなく、独特の利点、例えば低着火温度を得ることで維持し触媒装置の効率及び作動を最小コストで最大にするために触媒装置の 2 つの部分をもつた触媒組成物からそして（あるいは）異なった触媒基質から構成する可能性が実現される。

こゝで第 2 図を参照すると、交互に円板状をした形の触媒区域 (catalyst section) 22 及びドーナツ状の形をした触媒区域 24 とを合体した配置体を有する触媒装置が概略的に示されてい

くそして等しいが、触媒装置の反応が定常状態に達するにつれて上昇しそして触媒の下流部分の温度に達しようとする。この現象は、上記のように、触媒及び触媒支持体壁に沿つての熱伝導により、そして触媒のより高温の下流部分から上流部分への放射熱伝達により起こる。このようにして、初めの領域 12 は触媒燃焼装置の定常状態作動中に相対的に高い温度に達しようとする。

第 2 図乃至 6 図を参照すると、本発明の特定の具体化例が示されており、これらにおいて触媒装置の上流部分 20 は触媒装置のより高温の下流部分 26 から保護されている。保護された上流部分 20 は、全てのまたは一部の初めの部分 12 を含み、そしてまた一部の第二の部分 14 を含んでもよい。（もし初めの部分 12 がなければ、保護された上流部分 20 は第二の部分の一部だけを含む。）例えば、熱伝導に対する保護は、触媒装置の保護

る。円板状の形をした区域 22 は、はちの巣状材料 22b の環状リングにより取り巻かれた閉鎖された円筒状部分 22a からなる。ドーナツ状の形をした区域 24 は、閉鎖された環状部分 24b により取り巻かれたはちの巣状中央部分 24a からなる。前記区域 22 及び 24 はそれらの長手方向の平行かつ整合された軸線で示されており、そしてそれらを好適に有している。好適には、それらの区域の閉鎖された部分は、下流部分に面した側を反射材料で被覆されている。交互に置かれた円板及びドーナツ型の区域は、空気 - 燃料混合物を触媒区域間で交互に半径内方向及び半径外方向の流れ模様に強制する。交互に配置された円板及びドーナツ型の触媒要素により引起とされる強制半径方向流は、触媒配置体の外側壁 30 への熱伝達を助ける。利点としては、第 2 図に示すように、触媒装置の上流部分における外側壁 30 (上流部

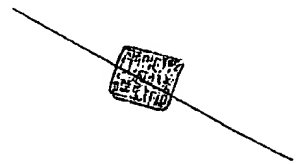
分とその周囲との間の周縁円筒状境界面を形成する)は、保護された上流部分における温度をさらに下げるように冷却される。流動する気体を上流部分を冷すように向ける装置が設けられているときには、有利にはこの気体を後で触媒の出口ガスと結合させることができる。触媒区域間の物理的な分離と、下流部分 26 と上流部分 20 の間の可視方向線の除去とにより、下流部分から保護された上流部分への熱伝導と放射熱伝達とを減少し、そしてそのようにしない場合に提供されるよりもより冷却された上流部分を提供する。

第 3 A 図、第 3 B 図、第 3 C 図、及び第 3 D 図に示すように、触媒装置の保護された上流部分 20 と下流部分 26 との間には下流部分から上流部分への熱伝導と同様に放射熱伝達を減少させるために、種々の格子通路を使用することができる。第 3 A 図、第 3 B 図、第 3 C 図、及び第 3 D 図に

第 3 C 図を参照すると、触媒装置の上流部分と下流部分とは、それらの長手方向軸線と平行にそして整合されて離されて配置されている。触媒装置の外側周縁壁 36 C は、前記部分 20、26 を取囲み、そして一定した切断面形状を有している。隔板 41 は、触媒装置の上流と下流部分との長手方向軸線に垂直に設置され、触媒装置の下流部分から保護された上流部分への放射熱伝達を抑制している。好適には、板 41 が 50 % 以下の開放面積を有し、その下流側は反射材料で被覆されている。結果として、下流部分からの熱伝達は効果的に減少され、触媒装置の上流部分は相対的に低い温度で作動することが可能となる。

第 3 D 図には、第 3 C 図に関して説明されている触媒装置の有利な変更例が示されている。第 3 D 図の触媒装置には、2 個の薄い板 42、43 が触媒装置の上流部分及び下流部分 20、26 の長

手方向軸線に平行に、そして好適にはそれと整合されてその長手方向軸線を有する。第 3 A 図を参照すると、触媒装置の外側周縁壁 36 a は 38 a で敘られ、そしてじゃま板 39 は、その各々が好適にはその下流側を反射材料で被覆されてさらに放射熱伝達を減少するように備えられている。第 3 B 図においては、外側周縁壁 36 b は 38 b で敘られ、そして翼状の形をした格子用じゃま板 40 が保護された上流部分と下流部分との間の気体通路に設置されている。じゃま板 40 は、下流部分 26 から上流部分 20 への放射熱伝達を効果的に減少する。



手方向軸線に垂直に設置されている。2 個以上の板が使用されてもよい。各々の板はかなりの開放面積（好適には 50 % 以下）を有しその下流側は反射材料で被覆されている。板は整合されず、そして好適には下流部分から上流部分への直接の可視方向線がないように配列されている。それにより、さらに放射熱伝達が減少されて、触媒装置の上流部分は相対的に低い温度で作動する。

第 4 図を参照すると、はちの巣状区域 44 は、触媒装置の上流及び下流部分の長手方向軸線に対し一定角度の方向をもつ通路を有し、第 3 C 図の部分 20 と 26 との間の板 41 の代りに使用されている。はちの巣状区域 44 の通路は、好適には特定の作動条件に依存して、吸収または拡散または白色反射のいずれかを行う材料で被覆される。このようにして、例えば、傾斜したはちの巣状区域 44 の熱伝導が相対的に低くそして傾斜したは

ちの渠状通路を通る流れが十分に早くなっている  
ので気体と通路壁との間の熱伝達係数が相対的に  
高くなっており、吸収は好適に行われる。逆に、  
傾斜した区域の熱伝導が相対的に高く気体と壁と  
の間の熱伝達係数が相対的に低いところでは、白  
色反射が好適である。どちらの場合にも、触媒装  
置の上流部分への放射熱伝達は減少しその温度は  
低下する。流路開口部及びはちの渠状部分 4 4 の  
流路の触媒面に対する角度は、各々好適に、上流  
部分と下流部分との間の可視方向線が存在しない  
よう十分に小さくされている。

第 2 図乃至第 4 図に概略的に示す各々の触媒装  
置においては、触媒の上流部分及び下流部分の長  
手方向軸線が平行で整合されたものとなつてい  
る。このことはいつもそうある必要はない。第 5 図及  
び第 6 図を参照すると、第 5 図は、保護された上  
流部分の長手方向軸線が下流部分の長手方向軸線

用いることが可能となるし、このことは特に、着  
火点の低いことが望ましい保護された上流部分で  
有利である。また、より高温の下流部分ではより  
安価な触媒組成物を使用することができる。例え  
ば、活性は高いが熱的に安定性の低い触媒組成物  
を保護された上流部分において使用することがで  
き、一方下流部分では活性の低い触媒組成物が使  
用される。このようにして、本発明によると、モ  
ルデナイト (Mordenite) 及び他の分子ふるい  
は、それらの表面積が 850℃ から 1000℃ で  
減少するが、しかしそれらの熱破壊温度より低い  
温度で非常に活性のある触媒の非常に望ましい支  
持体であり、下流部分が例えば 1500℃ で作動  
することができる典型的な触媒装置の保護された  
上流部分において使用が可能である。他方、下流  
部分は、活性金属酸化物触媒の堆積用の基質とし  
てクロミア・アルミナ・セリアのような、熱的焼

から 180° 離れている (即ち、そこから反対方  
向にある)。部分 20、26 の物理的分離から生  
じる該部分 20 と 26 との間の熱伝導の減少に加  
えて、熱伝導及び放射熱伝達は低反射率、低伝導  
率特性を有する取り囲み壁 60 を使用することに  
よりさらに減少される。第 6 図を参照すると、上  
流及び下流部分 20、26 の長手方向軸線は互に  
垂直である。この物理的な配置体は触媒装置の  
2 つの部分 20、26 間の放射熱伝達率及び熱伝  
導率を減少させる。加えて、保護された上流部分  
20 の温度は、低反射率及び低熱伝導率特性を有  
する取り囲み壁 52 により好適にさらに減少される。  
この方法で、保護された部分において低着火温度  
を維持することができる。

触媒装置を上流部分及び下流部分に分離するこ  
とにより、いくつかの格別な利点を提供される。  
例えば、各触媒部分において異つた触媒組成物を

結に非常に耐える仕切壁を必要とするかもしれな  
い。別法においては、下流部分は、どんな仕切壁  
も全然必要とせず、ここでは、例えば活性金属が  
有機金属化合物の分解により熱的に安定なはちの  
渠状体に直接堆積されてもよい。

#### 例 1

第 4 図に概略的に示すものに類似した配置体を  
有する触媒装置は、以下の工程により製造するこ  
とができる。

#### 工程 1

保護された上流部分 20 は、以下のように造る  
ことができる。長さ 76.2 mm (3 インチ)、直径  
25.4 mm (1 インチ) で、25.4 mm (1 インチ)  
当たり 12 の波状部分を有するジルコン-ムライト  
はちの渠状円筒体に、4 ミクロンの寸法範囲の 1  
2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子の水性懸濁  
液からなる触媒基質を含浸させる。被覆されたは

ちの巣状体は110℃で乾燥され、次いで600℃で焼される。この基質の表面積は100㎡/8m以上である。基質含有量は225重量%であった。

次に基質を被覆したはちの巣状円筒体を $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ の25%溶液内に15分間浸す。次いで溶液を空気で軽く吹き飛ばす。その後はちの巣状体をわずかに塩基性の溶液に1時間浸し、水ですすぎ、そして110℃で乾燥する。次いでこの円筒体を500℃で焼する。

円筒体の第2回目の含浸は $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ の別の25%溶液を用いて15分間行なり。次いではちの巣状円筒体を溶液から取り出し、吹き飛ばし、そしてわずかに塩基性の媒体中に1時間浸す。円筒体を水浴内に15分間置き、次いで塩化物がなくなるまで洗浄し、そして110℃で2時間乾燥する。冷却後に、円筒体は総パラジウム26重量

触媒装置の下流部分26は、以下のように製造した25.4mm(1インチ)当り5個の波状部分を有するジルコン-ムライトはちの巣状体から製造することができる。 $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O}_3$ (14%/7.0%/1.6%)からなる耐火性基質を1000℃で4時間焼する。次いで、50㎡/gの表面積を有する40メッシュの粉末に粉砕する。次に粉末は、水中のパラジウム硝酸塩といっしょにボールミルにかけ、2-3ミクロンの平均粒径を有する粉砕された水性スラリーを生成させる。25.4mm(1インチ)当り5つの波状部分を有するジルコン-ムライトはちの巣状体をこの水性スラリーに浸し、空気で吹き飛ばし、110℃で乾燥し、そして次に500℃で2時間焼する。このはちの巣状触媒調製物の基質含有量は227重量%であり、そしてはちの巣状体のパラジウム含有量は0.38重量%である。

多を含有することが見い出された。

## 工程2

はちの巣状区域44は、はちの巣状ブロックの表面から30°の角度で傾斜した流路を有する厚さ6.35mm(1/4インチ)、25.4mm(1インチ)当り5つの波状部分を有するジルコン-ムライトはちの巣状体から製造することができる。ハノビア(Hanovia)“タイプN”の液体金(11重量%のAu)-プラス-クロロフォルムの50/50Vol/Vol混合体を傾斜したはちの巣状区域に浸漬により含浸させる。金“液体”は600℃乃至760℃で焼く。

はちの巣状区域は、明るい反射性の光沢または鈍い黄金色のどちらかがはちの巣状体の流路壁に観察されるまでさらに数回50/50混合体内に再浸漬し、再度焼する。

## 工程3

## 工程4

第4図に概略的に示す触媒装置に対応する触媒装置を工程1乃至工程3の要素を用いて以下のように構成する：(a)触媒装置の保護された上流部分2.0として、工程1の直径25.4mm(1インチ)、長さ76.2mm(3インチ)の要素の、直径25.4mm(1インチ)、長さ1.27mm(1/2インチ)の薄片を管内に挿入する工程、(b)工程2で製造した傾斜した金被覆反射器を管中央部に挿入する工程、及び(c)工程3の触媒要素の直径25.4mm(1インチ)、長さ50.8mm(2インチ)の薄片を反射器の下流に設置し下流部分26を構成する工程。

上記の構造の触媒装置は、メタン-空気混合物(空気中のCH<sub>4</sub>、42000ppm)を用いる触媒燃焼反応に供した。メタン-空気混合物を100.000ガスの容積(STP)/時間/触媒の容積の空間速度で触媒中を移動させる。反応物

が着火され、そしてほとんど即時に流出ガスの温度は均一燃焼が著しい速度で起こるようなレベルに上昇した。流出温度は着火と着火の間少くとも1時間は1000℃より高くに保持された。

着火回数の関数としての着火温度の記録を第1表に示す。燃焼は滑らかに安定したものであった。

第1表

着火回数	第1回	第2回	第3回	第4回	第5回	第6回
着火温度	270℃	335℃	335℃	332℃	322℃	317℃

※ 着火温度とは触媒中で測定可能な温度上昇を生じさせるのに必要な最小温度である。

## 例2

保護されていないパラジウム触媒を、保護された触媒装置の下流部分で用いた型式の基質 ( $Cr_2O_3/Al_2O_3/CeO_2$ ) (例1、工程3) に  $Na_2PdCl_4$  の25%溶液を二重に含浸させること

動した。

第1表

着火回数	第1回	第2回	第3回	第4回
着火温度	300℃	370℃	370℃	390℃

※ 着火温度とは触媒中で測定可能な温度上昇を生じさせるのに必要な最小温度である。

比較すると、熱的に保護された触媒燃焼器装置は、触媒活性の低下を指示する複数回の燃焼における着火温度の上昇を防止するのに必要な温度安定性を与える。

他の具体化例は、当業者には自明であり特許請求の範囲に含まれている。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は保護されていない触媒装置の概略を示し、第2図乃至第6図は、本発明による保護された触媒装置の特定の具体化例の概略を示す。

10・・・「はちの巣状触媒装置」

により製造した。全部で10.5重量%の基質を、25.4mm (1インチ) 当り1.2個の波状部分をもつジルコン-ムライトはちの巣状体支持体上に堆積させた。はちの巣状支持体は直径25.4mm (1インチ)、長さ76.2mm (3インチ) の円筒体である。でき上った触媒は、重量で1.76% Pd の平均パラジウム含有量を有している (保護された触媒の0.824%と比較される)。

この保護されていない触媒装置を、メタン-空気混合物 (空気中の  $CH_4$  が42000ppm) を用いて保護された装置と同じ触媒燃焼反応に供し、そしてこの反応は100.000気体の容積 (STP) / 時間 / 触媒の容積の同じ空間速度で行なわせた。第2表は繰り返し行なわせた燃焼でこの触媒の着火過程を示し、その各々において流出ガスは1000℃よりも高い温度に到達させた。燃焼は突発的で不安定であり、流出温度は変

20・・・「上流部分」

22・・・「円板状をした形の触媒区域」

22a・・・「閉鎖された円筒状部分」

24・・・「ドーナツ状の形をした触媒区域」

24a・・・「はちの巣状中央部分」

26・・・「下流部分」

30・・・「外側壁」

39・・・「じやま板」

40・・・「絞り用じやま板」

44・・・「はちの巣状区域」